

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-175921

⑤ Int. Cl.⁵D 01 F 9/14
9/15

識別記号

5 1 1

庁内整理番号

6791-4L
6791-4L

④ 公開 平成2年(1990)7月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 メソフェーズピッチ系炭素繊維の製造方法

⑦ 特 願 昭63-325917

⑧ 出 願 昭63(1988)12月26日

⑨ 発 明 者 古 山 昌 利 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式會社
第1技術研究所内

⑩ 発 明 者 佐 直 康 則 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式會社
第1技術研究所内

⑪ 発 明 者 濱 田 健 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式會社
第1技術研究所内

⑫ 発 明 者 富 岡 紀 夫 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式會社
第1技術研究所内

⑬ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑭ 出 願 人 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号

⑮ 代 理 人 弁理士 井上 雅 生

明 細 書

1. 発明の名称

メソフェーズピッチ系炭素繊維の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 初期炭化繊維を、二酸化窒素を含有する雰囲気下でトルエンに対しては実質的に不溶であり、アセトンに対しては可溶性成分が生成するまで酸化処理した後、不活性雰囲気下で炭化・黒鉛化処理することを特徴とするメソフェーズピッチ系炭素繊維の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はメソフェーズピッチ系炭素繊維の製造方法に係わり、更に詳しくはメソフェーズピッチ系炭素繊維の引張強度の改善を目的とする新規な処理方法に関する。

従来技術

現在、複合材料に使用されている炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル(PAN)繊維を原料として製造されているPAN系炭素繊維が主流

となっている。しかしPAN系炭素繊維は、原料のポリアクリロニトリル(PAN)繊維が高価で、しかも炭化収率が低いために必然的に高価格なものとなっており、その用途は、スポーツ・レジャー関係、航空・宇宙関係などの特殊な分野が中心となっている。

一方、炭素質ピッチを原料とするピッチ系炭素繊維は原料が安価で、しかも炭化収率が高いために安価に製造できるという特徴を持っている。特に原料としてメソフェーズを80%以上含有するメソフェーズピッチを用いたメソフェーズピッチ系炭素繊維は安価で、しかも高性能な炭素繊維を与える可能性を持つものとして注目されている。

一般にメソフェーズピッチ系炭素繊維においては、原料であるメソフェーズピッチの持つ易配向性、易黒鉛化性を利用することによって容易に高配向で、しかも高黒鉛化性を持つ炭素繊維が製造でき、従って弾性率の高い繊維が製造できることが知られている。

例えば、特開昭49-19127号公報には炭素層面が

特開平2-175921(2)

3次元的に発達し、黒鉛化性が高く、また弾性率に優れたメソフェーズピッチ系炭素繊維およびその製造方法が開示されている。しかしながら、このような黒鉛化性が高い炭素繊維は高い弾性率を有するが、引張強度は高くなく、破断伸びも低いという欠点を持っており、このことから従来メソフェーズピッチ系炭素繊維は、弾性率には優れるが引張強度の向上は困難であると考えられていた。

最近になって、メソフェーズピッチ系炭素繊維の構造を制御することによって、引張強度を改善する試みについて報告がなされてきている。例えば、特開昭82-104927号公報には、紡糸工程において、紡糸ノズルのキャピラリー部直上でかくはんを行うことによって、軸方向の高配向性を保持しつつ断面方向の構造を微細化し、黒鉛化性が低下したメソフェーズピッチ系炭素繊維を製造できること、およびこの炭素繊維は高い弾性率を保持しつつ、引張強度が改善できることが示されている。

炭素繊維に適用しても機械的物性の向上は期待できず、逆に引張強度が低下する場合もある。これはPAN系炭素繊維とメソフェーズピッチ系炭素繊維ではその構造に大きな違いがあるためと考えられる。

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、メソフェーズピッチ系炭素繊維の引張強度を改善するための最適な処理方法を開発することである。

課題を解決するための手段及び作用

すなわち、本発明は初期炭化繊維の表面を二酸化窒素を含有する雰囲気下でアセトンに可溶性成分が生成するまで酸化処理した後、不活性雰囲気下で炭化・黒鉛化処理することとを特徴とするメソフェーズピッチ系炭素繊維の製造方法である。

本発明の酸化処理によって、主に表面層の構造を制御したメソフェーズピッチ系炭素繊維用の中間繊維を製造することができる。この中間繊維をさらに炭化・黒鉛化処理することによって、表面層が構造制御され、引張強度・破断伸びに優れた

また、不融化工程において、繊維の外表面部を選択的に不融化し、その後炭化・黒鉛化を行うことにより不融化過程での黒鉛化性の低下を抑制し、繊維の外表面部より内部の黒鉛化性が高く、弾性率に優れた繊維を製造する試みがなされている（特開昭83-120112号公報）。しかし、この方法では内部の不融化を抑制することに主眼がおかれており、外表面層の構造は従来の繊維の持つ構造と変わらない。

このようにメソフェーズピッチ系炭素繊維の構造制御による機械物性の向上効果についての検討は、従来主として紡糸工程および不融化工程での報告が中心であり、炭化・黒鉛化工程での改善方法について報告は少なかった。

PAN系炭素繊維における処理例として、炭化処理後の繊維を電解酸化し、次いで不活性ガス中で熱処理を施すことによって、繊維の超薄膜外層の結晶性を低下させ、機械物性の向上を改善する試みがなされている（特開昭81-225330号公報）。しかしながら、この方法をメソフェーズピッチ系

メソフェーズピッチ系炭素繊維を製造することができる。

酸化処理は、280～380℃の温度範囲で0.1～40 vol %の二酸化窒素を含む雰囲気下で実施し、処置後の繊維が、実質的にトルエンに不溶で、0.3～5 wt %のアセトン可溶性成分を生成するまで処理することが好ましい。

以下、本発明の内容を詳述する。

従来、メソフェーズピッチ系炭素繊維は黒鉛化処理を進めることによって3次元的に発達した黒鉛層面を形成し易いため、黒鉛化性を向上させ高弾性率な繊維を得ることは容易であるが、必ずしも高強度・高伸びな繊維を得ることは容易ではなかった。

本発明者らは炭素繊維の高強度化のためには、特に繊維の最表面層の構造を改善することが必要と考え、このため化学反応を利用して繊維の表面層の構造を改善することを試み本発明を完成させた。

本発明者らは、ピッチ繊維を不融化処理後、さ

特開平2-175921 (3)

らに窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下で1000℃以下、好ましくは800℃以下で焼成して製造した初期炭化繊維にたいして、種々の酸化性ガスを用いて酸化処理することを検討した。

その結果、二酸化窒素を含む雰囲気下で、特定の条件下で処理した繊維には、その繊維表面にカルボン酸が生成し、その結果、トルエン・四塩化炭素など非極性溶媒に実質的に不溶で、水・アセトンなどの極性溶媒に可溶性成分が生成することが判明した。この成分は従来見いだされていない成分であり、特異な炭化・黒鉛化挙動をとることが期待される。

本発明者らは、このような酸化処理を施した初期炭化繊維をさらに炭化・黒鉛化処理し炭素繊維を製造した場合、弾性率は変化せず、強度が向上することを見いだした。

この事実は、詳細な原因は不明であるが、初期炭化後の繊維にたいして繊維表面を酸化処理し、トルエン・四塩化炭素など非極性溶媒に実質的に

しい。

ピッチ繊維は前記メソフェーズピッチを公知の方法で熔融紡糸することによって得られる。例えばメソフェーズピッチをその軟化点より高い温度で熔融し、粘度100～3000ポイズ(P)の範囲で直径0.05～0.5mmのノズルから押し出しながら50～1000m/分で延伸することによってピッチ繊維が得られる。用いるノズルとしては円形に限らず、種々の構造、例えば異形ノズルおよび流路が拡大、縮小しているノズルなど、どの様なものを用いてもよい。

ピッチ繊維は続いて不融化处理される。不融化处理は、酸化性雰囲気下において100～400℃の温度範囲で処理されるのが一般的である。酸化性雰囲気としては、空気または酸素と窒素との混合ガスを用いるのがもっとも一般的に実施されているが、この他、オゾン、窒素酸化物、硫酸酸化物あるいはハロゲンなどの他の酸化性ガスの少量を併せて用いても構わない。

不融化处理後の繊維は、引き続き炭化・黒鉛化

不溶で、水・アセトンなどの極性溶媒に可溶性成分を生成させることによって繊維の最表面層を改質し強度に優れた繊維を製造できることを示している。

以下、具体的に本発明の製造方法を説明する。

炭素繊維の原料ピッチとしてはコールタールピッチ、石炭液化油などの石炭系ピッチおよびエチレンタール、デカントオイルピッチなどの石油系ピッチなど各種のピッチのいずれを用いてもよい。また前記ピッチを改質したもの、例えば水素化処理したもの、熱処理によって改質したもの、溶媒分別したもの、蒸留により分別したもの、またはこれらの方法を組み合わせて改質したものなど各種変性したピッチを使用することもできる。

本発明で用いるメソフェーズピッチとは、ピッチを熱処理することによって得られる光学的異方性相(メソフェーズ)を含有するピッチであって、光学的異方性相の割合が60%以上のものである。また本発明に用いるメソフェーズピッチは軟化点240～340℃のものが紡糸性の観点から好ま

処理されるが、最終的な炭化・黒鉛化処理に先立って、初期炭化处理した繊維にたいしてトルエン・四塩化炭素など非極性溶媒に実質的に不溶で、水・アセトンなどの極性溶媒に可溶性成分を生成させるため酸化処理をする必要がある。

ここで述べる極性溶媒・非極性溶媒とはC.M. Hansenによって示された溶解度パラメーターの極性成分項(δ_p)で特徴づけられる。本発明で用いる極性溶媒とは δ_p が4以上、好ましくは4～6の溶媒であり、非極性溶媒とは δ_p が3以下、好ましくは、2以下の溶媒である。

溶解度パラメーターの極性成分項(δ_p)については、例えば、原嶋勇次著「コーティングの基礎科学」、1版、横書店出版、東京中央区、(1986)あるいは、C.M.Hansen, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 8, pp 2 (1969)を参照されたい。市販の典型的ないくつかの溶解度パラメーターの極性成分項(δ_p)は以下のとうりである。水:15.3、メタノール:8.0、アセトン:5.1、メチルエチルケトン:4.4、イソプロパノ

特開平2-175921 (4)

ール; 3.0 . sec-ブタノール; 2.8 . クロロホルム; 1.5 . トルエン; 0.7 . 四塩化炭素; 0.0 . ヘキサン; 0.0 . 極性溶媒としては適当なものとしてアセトンがあげられる。

また非極性溶媒としてはトルエンが適当なものとしてあげられる。本発明は炭化・黒鉛化処理前の酸化処理を受けた繊維が極性溶媒であるアセトンに対して0.3 ~ 5 wt%の可溶成分を含み、非極性溶媒であるトルエンに対しては実質的に不溶で0.1 wt%以下の可溶成分しか示さないことが重要である。

このように極性溶媒に対して選択的な溶解性を示す成分の存在は従来は知られてはいなかった。例えば、ピッチ繊維ではアセトンなどの極性溶媒に対して可溶な成分が存在するが、同時にトルエンなどの非極性溶媒に対しても可溶な成分が存在する。また不酸化繊維・炭化繊維についてはアセトンなどの極性溶媒に対しても、トルエンなどの非極性成分に対しても実質的に不溶である。

初期炭化繊維は、不酸化繊維を空素あるいはア

ルゴンなどの不活性雰囲気下で1000℃以下の温度、好ましくは800℃以下の温度で熱処理することで得られる。1000℃超の温度で熱処理することは、次の酸化処理において極性溶媒可溶成分を生成させることが困難であり好ましくない。

酸化処理は以下のような方法で実施することができる。初期炭化した繊維にたいして二酸化窒素を含有する雰囲気下で、極性溶媒可溶成分が生成するまで酸化処理する。この方法において酸化処理に際しての雰囲気としては、0.1 ~ 40 vol %の二酸化窒素を含む雰囲気が適当である。

ここで示した温度範囲以下では非極性溶媒には不溶で極性溶媒に可溶な成分を生成させる効果が少なく不適であり、またここで示した温度範囲以上では繊維の酸化消耗が大きくなりやすく好ましくない。

酸化処理に際してのこれ以外の成分としては、不活性ガスあるいは空気などの酸素と不活性ガスとから成る雰囲気が一般的であるがこれ以外の成分、例えば、水分などを含んでいてもさしつかえ

る。

本発明によるメソフェーズピッチ系炭素繊維の製造方法を用いることによって引張強度の優れた高強度炭素繊維を製造することができる。

つぎに本発明において、ピッチ系炭素繊維及び原料ピッチの特性を表すのに用いた諸物性値について述べる。

(1) 引張強度、引張弾性率

J I S R 7 6 0 1 に示された方法に準じて測定された。

(2) 粘度、軟化点

粘度はフローテスターを用いて、ハーゲン・ポアズイユの式により算出した。軟化点は、粘度が20000 ポイズとなる温度である。

(3) メソフェーズ含有量

本発明でいうメソフェーズとは、冷却固化したピッチを樹脂等に埋込んで表面を研磨し、偏光顕微鏡を用いて観察することによって決定できる光学的に異方性を示す組織をさし、またメソフェーズ含有量とは前述のようにして観察して認められ

ない。また、酸化処理時の処理温度としては、260 ~ 380℃が適当である。260℃未満では反応の進行が遅く効率的ではなく、380℃超では非極性溶媒には不溶で極性溶媒に可溶な成分を生成させるのに適当でない。

酸化処理後の繊維は極性溶媒であるアセトンに対して0.3 ~ 5 wt%の可溶成分を含み、非極性溶媒であるトルエンに対して実質的に不溶で0.1 wt%以下の可溶成分しか示さないことが必要である。アセトン可溶成分量が0.3%未満であると酸化処理の効果が少なく強度向上効果が小さくなり適当ではなく、また5%超であると酸化が過剰となり収率の低下あるいは強度の低下がおき適当ではない。トルエン可溶成分が0.1 wt%超であると引き続き実施する炭化・黒鉛化処理時に繊維の融着現象などがおき適当でない。

炭化処理・黒鉛化処理は空素、アルゴンなどの不活性雰囲気下で1000℃以上の温度で熱処理することが一般的である。このように炭化・黒鉛化処理を実施することで炭素繊維を得ることができ

特開平2-175921(5)

る異方性組織の面積割合をさす。

(4) 繊維のアセトン可溶分(A S)、トルエン可溶分(T S)

繊維1gに溶媒50mlをくわえ、超音波洗浄をおこなったのち濾過し溶媒可溶成分を集める。溶媒不溶成分に対して、更に溶媒の着色が認められなくなるまでこの操作を繰り返し行ったのち、溶媒を蒸発除去し溶媒可溶成分を集める。溶媒可溶成分を60℃で真空乾燥した後溶媒可溶分の重量を測定する。

実施例

以下に実施例および比較例をあげ具体的に説明する。

実施例1

光学的異方性相(メソフェーズ)を94%含み、T I : 84%、Q I : 11%、軟化点: 300℃のコーラルトルピッチ系メソフェーズピッチを直径0.2mmφ、3000ホールのノズルを用いて溶融紡糸して平均13μmφのピッチ繊維を得た。

ピッチ繊維を空気を用いて150~310℃まで

って不融化处理を実施し、不融化繊維を得た。さらにアルゴン雰囲気下で2100℃、1分間黒鉛化处理して炭素繊維を得た。

尚、溶媒可溶分の分析値は、不融化繊維について、A S、T Sともに痕跡量であった。

得られた炭素繊維の機械的物性値は、引張強度: 280kg/mm²、引張弾性率: 40t/mm²であった。

比較例2

比較例1と同一の条件で製造した不融化繊維を、さらに雰囲気空気を窒素に切り替え5℃/分の昇温速度で1300℃まで昇温し、1300℃で80分間保持することによって炭化繊維を得た。この炭化繊維を5vol%の二酸化窒素を含む空気を用いて310℃で50分間保持することによって酸化処理を実施し、酸化処理繊維を得た。さらにアルゴン雰囲気下で2100℃、1分間黒鉛化处理して炭素繊維を得た。

尚、溶媒可溶分の分析値は、酸化処理繊維について、A S、T Sともに痕跡量であった。

得られた炭素繊維の機械的物性値は、引張強度

0.9℃/分の昇温速度で昇温し、310℃で50分間保持することによって不融化处理を実施し、不融化繊維を得た。この不融化繊維を、さらに雰囲気空気を窒素に切り替え5℃/分の昇温速度で500℃まで昇温し、500℃で80分間保持することによって初期炭化繊維を得た。この初期炭化繊維を5vol%の二酸化窒素を含む空気を用いて310℃で50分間保持することによって酸化処理を実施し、酸化処理繊維を得た。さらにアルゴン雰囲気下で2100℃、1分間黒鉛化处理して炭素繊維を得た。

尚、溶媒可溶分の分析値は、酸化処理繊維について、A S: 1.2wt%、T S: 痕跡量であり、初期炭化繊維について、A S、T Sともに痕跡量であった。

得られた炭素繊維の機械的物性値は引張強度: 340kg/mm²、引張弾性率: 40t/mm²であった。

比較例1

実施例1と同一の条件で製造したピッチ繊維を空気を用いて150~310℃まで0.9℃/分の昇温速度で昇温し、310℃で50分間保持することによ

って200kg/mm²、引張弾性率: 40t/mm²であった。

発明の効果

以上説明したように、本発明のメソフェーズピッチ系炭素繊維の製造方法によれば、初期炭化繊維を二酸化窒素を含む雰囲気下で、トルエンに不溶で、アセトンに可溶な成分が生成するまで酸化処理を施した後、炭化・黒鉛化处理することによって、従来の方法によって製造された炭素繊維に比較して引張強度が改善される。

代理人弁理士 井上雅生

特開平2-175921(6)

特許庁長官 謹啓

平成 1 年 5 月 2 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願第 63-325917 号

2. 発明の名称

メソフェーズピッチ系炭素繊維の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号

名称 (665) 新日本製鐵株式会社

4. 代理人 〒 101

住所 東京都千代田区神田司町二丁目 19 番地 4

上田ビル

氏名 (0477) 弁理士 井上 雅 生

電話 03(294)1031

注開
2175921
特許
1031

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

特許庁
1. 5. 2

ール: 3.0、sec-ブタノール: 2.8、クロロホルム: 1.5、トルエン: 0.7、四塩化炭素: 0.0、ヘキサン: 0.0。極性溶媒としては適当なものととしてアセトンがあげられる。また非極性溶媒としてはトルエンが適当なものとしてあげられる。

本発明は炭化・黒鉛化処理前の酸化処理を受けた繊維が極性溶媒であるアセトンに対して0.3～5 wt%の可溶成分を含み、非極性溶媒であるトルエンに対しては実質的に不溶で0.1 wt%以下の可溶成分しか示さないことが重要である。

このように極性溶媒に対して選択的な溶解性を示す成分の存在は従来は知られてはいなかった。例えば、ピッチ繊維ではアセトンなどの極性溶媒に対して可溶な成分が存在するが、同時にトルエンなどの非極性溶媒に対しても可溶な成分が存在する。また不融性繊維・炭化繊維についてはアセトンなどの極性溶媒に対しても、トルエンなどの非極性成分に対しても実質的に不溶である。

初期炭化繊維は、不融性繊維を要素あるいはア

6. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁第15行の「幅方向の」を「軸方向の」と訂正する。
- (2) 同第10頁第17行の「いくつかの溶解度パラメ」を「いくつかの溶媒における溶解度パラメ」と訂正する。
- (3) 同第11頁を別紙のとおり補正する(第4行と第5行の文を続け、第6行の「本発明は・・・」を改行する)。
- (4) 同第15頁第17行の第17～18行の「直径 0.2mmφ」を「直径 0.2mm」と訂正する。
- (5) 同第15頁第19行の「平均13μmφ」を「平均繊維径13μm」と訂正する。

以上